

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-104108

(43)Date of publication of application : 15.04.1994

(51)Int.Cl.

H01F 1/08  
C22C 38/00  
H01F 1/053

(21)Application number : 04-249113

(71)Applicant : HITACHI METALS LTD

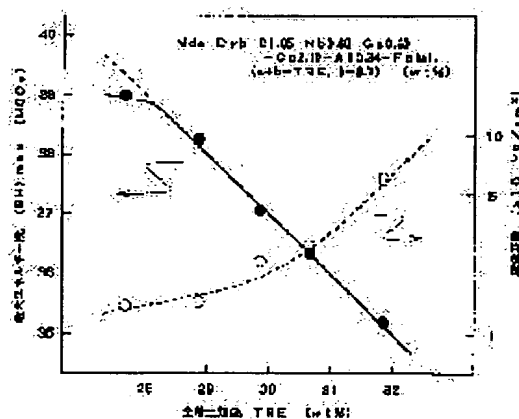
(22)Date of filing : 18.09.1992

(72)Inventor : YAMAGUCHI SATOSHI  
UCHIDA KIMIO

## (54) ND-FE-CO-B TYPE SINTERED MAGNET

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a Nd-Fe-Co-B type sintered magnet excellent in corrosion resistance and heat resistance.

CONSTITUTION: A Nd-Fe-Co-B type sintered magnet which comprises 28 to 32wt.% of R (where R is at least one selected from Y and rare earth elements, and 3.0 to 8.0wt.% of R is Dy and the remainder of R is one or two of Nd and Pr, Nd being contained in R by 50 at% or more), 0.1 to 1.0wt.% of Al, 0.5 to 2.0wt.% of B, 0.1 to 2.0wt.% of Nb, and unavoidable impurities, with the remainder being composed of a composition mainly consisting of Fe. In addition, having a coercive force  $iH_c$  of 20kOe or greater and a maximum magnetic energy product (BH) max of 30MGOe or greater, it is excellent in corrosion resistance and heat resistance.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.05.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 18.08.1998

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3080275

[Date of registration] 23.06.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 10-13938

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 07.09.1998

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USF 10)**

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-104108

(43)公開日 平成6年(1994)4月15日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/08		B		
C 2 2 C 38/00	3 0 3	D		
H 0 1 F 1/053				
			H 0 1 F 1/04	A

審査請求 未請求 請求項の数8(全11頁)

(21)出願番号 特願平4-249113

(22)出願日 平成4年(1992)9月18日

(71)出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 山口 聡

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

(72)発明者 内田 公穂

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

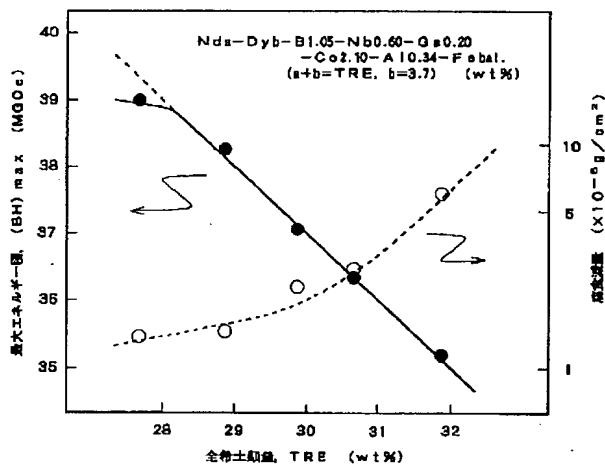
(74)代理人 弁理士 大場 充

(54)【発明の名称】 Nd-Fe-Co-B型焼結磁石

(57)【要約】

【目的】 耐食性、耐熱性に優れたNd-Fe-Co-B型焼結磁石を提供する。

【構成】 28～32wt%のR(但し、RはY及び希土類元素から選ばれた少なくとも1種であり、Rの内、3.0～8.0wt%がDy、残りは、Nd又はPrの1種又は2種であり、NdをRの内に50at%以上を含む)、5.0wt%以下のCo(但し、Coは必ず含む)、0.1～1.0wt%のAl、0.5～2.0wt%のB、0.1～2.0wt%のNb、0.05～1.0wt%のGa、1000ppm～6000ppmの酸素、及び不可避免的不純物を含有し、残部が主としてFeからなり保磁力*i*H<sub>c</sub>が20kOe以上、最大磁気エネルギー積(BH)<sub>max</sub>が30MGOe以上である耐食性、耐熱性に優れたNd-Fe-Co-B型焼結磁石。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 28～32wt%のR（但し、RはY及び希土類元素から選ばれた少なくとも1種であり、Rの内、3.0～8.0wt%がDy、残りは、Nd又はPrの1種又は2種であり、NdをRの内に50at%以上を含む）、5.0wt%以下のCo（但し、Coは必ず含む）、0.1～1.0wt%のAl、0.5～2.0wt%のB、0.1～2.0wt%のNb、0.05～1.0wt%のGa、1000ppm～6000ppmの酸素、及び不可避免の不純物を含有し、残部が主としてFeからなり保磁力*i*Hcが20kOe以上、最大磁気エネルギー積（BH）*max*が30MG Oe以上である耐食性、耐熱性に優れたNd-Fe-Co-B型焼結磁石。

【請求項2】 Ga含有量が0.05～0.8wt%である請求項1記載のNd-Fe-Co-B型焼結磁石。

【請求項3】 Ga含有量が0.1～0.6wt%である請求項1記載のNd-Fe-Co-B型焼結磁石。

【請求項4】 Ga含有量が0.1～0.4wt%である請求項1記載のNd-Fe-Co-B型焼結磁石。

【請求項5】 Rのうち3.0～5.0wt%がDyであり、最大磁気エネルギー積（BH）*max*が35MG Oe以上である請求項1～請求項4のいずれかに記載のNd-Fe-Co-B型焼結磁石。

【請求項6】 Rのうち5.0～8.0wt%がDyであり、保磁力*i*Hcが25kOe以上である請求項1～請求項4のいずれかに記載のNd-Fe-Co-B型焼結磁石。

【請求項7】 常温磁気特性として

$iHc \geq 20kOe$ , (BH) *max*  $\geq 30MG Oe$  であり、23℃から120℃の残留磁束密度*B*<sub>r</sub>、保磁力*i*Hc各々の温度係数 $\alpha$ ,  $\beta$ が  
 $-0.12 \leq \alpha \leq -0.08\%/^{\circ}C$   
 $-0.65 \leq \beta \leq -0.40\%/^{\circ}C$   
 である請求項1記載のNd-Fe-Co-B型焼結磁石。

【請求項8】 表面にNiメッキを施した請求項1～請求項7のいずれかに記載のNd-Fe-Co-B型焼結磁石。

## 【発明の詳細な説明】

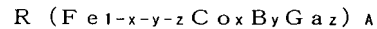
## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はネオジム（Nd）、鉄（Fe）、コバルト（Co）及びホウ素（B）を主成分とする永久磁石に関し、特に優れた耐食性、耐熱性を有するNd-Fe-Co-B型焼結永久磁石に関するものである。

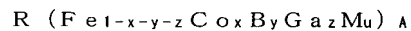
## 【0002】

【従来の技術】Nd-Fe-B型焼結磁石及びNd-Fe-Co-B型焼結磁石は、SmCo<sub>5</sub>型焼結磁石或いはSm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>型焼結磁石と比較して高いエネルギー積

（BH）*max*を有するので、種々の用途に使用されるようになっている。しかしながら、Nd-Fe-B型焼結磁石及びNd-Fe-Co-B型焼結磁石は、これらSm-Co型焼結磁石に比較して熱安定性に劣るので、その熱安定性を増す為に種々の試みが提案されている。特開昭64-7503号公報には、熱安定性の良好な永久磁石として一般式：



（但し、Rは希土類元素から選ばれた少なくとも1種であり、 $0 \leq x \leq 0.7$ ,  $0.02 \leq y \leq 0.3$ ,  $0.001 \leq z \leq 0.15$ ,  $4.0 \leq A \leq 7.5$ である。）及び、



（但し、Rは希土類元素から選ばれた少なくとも1種であり、MはNb, W, V, Ta及びMoから選ばれた1種または2種以上の元素であり、 $0 \leq x \leq 0.7$ ,  $0.02 \leq y \leq 0.3$ ,  $0.001 \leq z \leq 0.15$ ,  $u \leq 0.1$ ,  $4.0 \leq A \leq 7.5$ である。）により表されるものを開示している。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、高耐食性、高耐熱特性を有し、かつ同時に高い水準の保磁力*i*Hc、エネルギー積（BH）*max*を兼ね備えたNd-Fe-Co-B型異方性焼結磁石を安定的に生産しようとする場合には前記公知技術を超えて更に詳細な研究・検討に基づいた成分組成範囲の限定、酸化物の限定等が必要であることが分かった。本発明はこのような知見に基づき、特に耐食性、耐熱性に優れたNd-Fe-Co-B型焼結磁石を提供するものである。本発明は、Co、Dy、Nbを有効に利用することによって耐食性を著しく高め、Dy量、Ga量を特定範囲とすることにより高耐熱性を付与し、同時に希土類R量を低め、かつ、酸素量を限定することにより保磁力*i*Hcが大きく、かつエネルギー積（BH）*max*の大きいNd-Fe-Co-B型焼結磁石を安定的に提供するものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、28～32wt%のR（但し、RはY及び希土類元素から選ばれた少なくとも1種であり、Rの内、3.0～8.0wt%がDy、残りは、Nd又はPrの1種又は2種であり、NdをRの内に50at%以上を含む）、5.0wt%以下のCo（但し、Coは必ず含む）、0.1～1.0wt%のAl、0.5～2.0wt%のB、0.1～2.0wt%のNb、0.05～1.0wt%のGa、1000ppm～6000ppmの酸素、及び不可避免の不純物を含有し、残部が主としてFeからなり保磁力*i*Hcが20kOe以上、最大磁気エネルギー積（BH）*max*が30MG Oe以上である耐食性、耐熱性に優れたNd-Fe-Co-B型焼結磁石である。本発明の永久磁石の組成の限定理由について、以下詳細に説明す

る。

【0005】本発明においてRは28～32wt%の範囲で含有される。後述の実施例4に示されるようにR量が32wt%以下と少ないほど(BH)<sub>max</sub>、および耐食性の向上に有効である。しかし、28wt%未満ではインゴット中にα-Feが発生し易くなり(BH)<sub>max</sub>の増大は期待しにくい。よってR量は28～32wt%とする。RはNdを主体とするために、R成分の内、50at%以上のNdを含有するものとする。Rの内には3.0～8.0wt%のDyを含有するが、残部はNd単独又はNdとPrとの混合である。Prは保磁力iH<sub>c</sub>の向上に効果がある。

【0006】DyをR成分として含有させることによって、キュリー点T<sub>c</sub>が上昇するとともに異方性磁場(H<sub>A</sub>)が増大して保磁力iH<sub>c</sub>が向上し、耐熱性を著しく向上させる。また、Dyは耐食性向上にも効果がある。本発明において、Dyの含有量が3.0wt%より少ないと、熱安定性、耐食性を向上させるという本発明の目的は達成されない。しかし、8.0wt%よりも含有量が多くなると、残留磁束密度B<sub>r</sub>及び最大エネルギー積(BH)<sub>max</sub>の低下による磁気特性の劣化が著しい。したがって、Dyの含有量は3.0～8.0wt%とする。Dyが5.0wt%よりも含有量が多いと、残留磁束密度B<sub>r</sub>及び最大エネルギー積(BH)<sub>max</sub>の低下はあるものの、25kOe以上の保磁力iH<sub>c</sub>を得ることができる。よってより高保磁力特性を得ようとする場合にはDyの含有量を5.0～8.0wt%とする。逆に大きな残留磁束密度B<sub>r</sub>及び最大エネルギー積(BH)<sub>max</sub>を得ようとする場合にはDyの含有量を3.0～5.0wt%とすればよい。

【0007】本発明においてCoは、残留磁束密度B<sub>r</sub>を殆ど低下させることなく磁石合金自身の耐食性を改善するとともに耐食コーティングであるNiメッキの密着性を向上することにより耐食性を向上させる効果がある。また、主相(Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B)中のFeがCoに置換されることによりキュリー点T<sub>c</sub>を上昇させる効果もある。しかしながらCoの置換量を多くすると、焼結時の異常粒成長を原因とする粗大結晶粒が発生し、保磁力iH<sub>c</sub>及びヒステリシスカーブの角型性が低下する。したがってCo含有量は5.0wt%以下とする。

【0008】本発明においてAlは、Co添加材の熱処理時の温度条件を緩和する効果がある。すなわち、Coを含有すると材料は熱処理温度の変動に対して磁気特性や熱安定性の変動が大きい。そこに適量のAlを添加すると、熱処理条件が多少変動しても磁気特性や熱安定性が変動しなくなる。これにより、永久磁石の生産管理が容易となり、品質の安定した永久磁石を効率よく生産できるようになる。Alの含有量が0.1wt%未満では上記の効果は不十分である。一方、1.0wt%を超えると、残留磁束密度B<sub>r</sub>の低下が顕著になる。従ってA

lの含有量は0.1～1.0wt%とする。Bは、0.5wt%未満の場合には高保磁力が得られず、一方、2.0wt%を越えると、Bに富む非磁性相が増加し、残留磁束密度B<sub>r</sub>が低下する。そのため、0.5～2.0wt%とする。好ましいBの含有量は0.8～1.2wt%である。

【0009】Gaは、残留磁束密度B<sub>r</sub>を殆ど低下させず、保磁力iH<sub>c</sub>を向上する効果がある。Ga含有量が0.05wt%未満の場合は保磁力iH<sub>c</sub>を向上する効果が十分でない。Ga含有量が1.0wt%を超えると、残留磁束密度B<sub>r</sub>が低下し、所望の高エネルギー積が得られない。よって、Ga含有量は0.05～1.0wt%とする。Ga含有量が多いと磁石のヒステリシスカーブの角型性が悪くなるので、高い角型性を付与するためにも好ましいGaの含有量は0.05～0.8wt%である。より好ましいGaの含有量は0.1～0.6wt%である。更に好ましくは0.1～0.4wt%である。

【0010】本発明の永久磁石は、上記成分の他に0.1～2.0wt%のNbを含有する。Nbは焼結時に結晶粒が粗大化することを抑制する効果がある。この効果により、保磁力iH<sub>c</sub>が向上し、ヒステリシスカーブの角型性が良好になる。また、焼結体の結晶粒が微細になることは磁石の良好な着磁性に大きく寄与し、さらに着磁性の良好なNd-Fe-Co-B型焼結磁石は優れた耐熱性を有する。よって、耐熱性を有する磁石にNbは有効な添加物である。Nbの含有量が0.1wt%未満の場合、粗大粒を抑制する効果が不十分である。一方、Nbの含有量が2.0wt%を超える場合には、NbもしくはNb-Feの非磁性ホウ化物が多く発生し、残留磁束密度B<sub>r</sub>及びキュリー点T<sub>c</sub>が著しく低下し好ましくない。よって、Nbの含有量は0.1～2.0wt%とする。好ましくは、0.1～1.0wt%である。

【0011】酸素含有量は、1000ppm～6000ppmとする。酸素が1000ppmより少ない場合には磁石粉、及びその圧密度が発火しやすく工業生産上危険がある。一方、6000ppmより多い場合には酸素が希土類R成分と反応して希土類酸化物を形成し、高保磁力及び高エネルギー積の磁石を得るのが困難になる。

【0012】本発明の焼結磁石は、次のようにして製造することができる。即ち、一定の成分組成を有するインゴットを真空溶解で製作し、次にこのインゴットを粗粉砕することにより粒径500μm程度の粗粉を得る。この粗粉をジェットミルを用い、不活性ガス雰囲気中で微粉砕し平均粒径3.0～6.0μm(F. S. S. S.)の微粉を得る。次にこの微粉を配向磁場15kOe、成形圧力1.5ton/cm<sup>2</sup>の条件下で磁場中プレス成形後、1000～1150℃の温度範囲で焼結する。焼結後の熱処理は、次のように行なうことができる。成形体を焼結して得た焼結体をいったん室温まで冷却す

る。焼結後の冷却速度は最終製品の保磁力  $iH_c$  に殆ど影響を与えない。次いで、 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$  の温度に加熱し、 $0.2 \sim 5$  時間保持する。これを第1次熱処理とする。加熱温度が  $800^\circ\text{C}$  未満または  $1000^\circ\text{C}$  を超える場合、十分な高保磁力が得られない。加熱保持の後で  $0.3 \sim 50^\circ\text{C}/\text{分}$  の冷却速度で室温ないし  $600^\circ\text{C}$  の温度まで冷却する。冷却速度が  $50^\circ\text{C}/\text{分}$  を超える場合は、時効のために必要な平衡相が得られず、十分な高保磁力が得られない。また、 $0.3^\circ\text{C}/\text{分}$  未満の冷却速度は熱処理に時間を要し、工業生産上経済的でない。好ましくは、 $0.6 \sim 2.0^\circ\text{C}/\text{分}$  の冷却速度が選ばれる。冷却終了温度は室温が望ましいが、多少保磁力  $iH_c$  を犠牲にすれば  $600^\circ\text{C}$  までとし、その温度以下は急冷してもよい。好ましくは、常温  $\sim 400^\circ\text{C}$  の温度まで冷却する。熱処理は更に  $500 \sim 650^\circ\text{C}$  の温度で  $0.2 \sim 3$  時間行う。これを第2次熱処理とする。組成によって異なるが、好ましくは  $540 \sim 640^\circ\text{C}$  での熱処理が有効である。熱処理温度が  $500^\circ\text{C}$  未満の場合及び  $650^\circ\text{C}$  より高い場合は、高保磁力が得られても不可逆減磁率の低下がおきる。熱処理後は第1次熱処理と同様、 $0.3 \sim 400^\circ\text{C}/\text{分}$  の冷却速度で冷却する。冷却は水中、シリコンオイル中、アルゴン気流中等で行うことができる。冷却速度が  $400^\circ\text{C}/\text{分}$  を越える場合、急冷により試料に亀裂が入り、工業的に価値のある永久磁石材料が得られない。また、 $0.3^\circ\text{C}/\text{分}$  未満の場合、冷却過程で保磁力  $iH_c$  に好ましくない相が出現する。

#### 【0013】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

（実施例1）金属Nd、金属Dy、Fe、Co、ferro-B、ferro-Nb、金属Gaを所定の重量秤量し、これを真空溶解して重量10kgのインゴットを作製した。このインゴットの成分分析を行なうと重量比で以下のような組成であった。Nd27.5-Dy3.6-B1.03-Nb0.58-Ga0.18-Co2.02-Al0.35-Fe bal. (wt%)

このインゴットをハンマーで解砕した後、さらに粗粉碎機を用い不活性ガス雰囲気中での粗粉碎を行い  $500 \mu\text{m}$  以下の粒度の粗粉を得た。この粗粉を同じくジェットミルを用い不活性ガス雰囲気中で微粉碎をして微粉を得た。この微粉は平均粒径  $4.0 \mu\text{m}$  (F. S. S.) であり、含有酸素量が  $5500 \text{ ppm}$  であった。

次に、この微粉を配向磁場強度  $15 \text{ kOe}$ 、成形圧力  $1.5 \text{ ton}/\text{cm}^2$  の条件下で磁場中プレス成形し、 $30 \times 20 \times 15$  の成形体を作製した。この成形体は実質的に真空の条件で  $1080^\circ\text{C} \times 3 \text{ hr}$  の焼結を行い、得られた焼結体に  $900^\circ\text{C} \times 2 \text{ hr}$  の第1次熱処理、次いで  $530^\circ\text{C} \times 2 \text{ hr}$  の第2次熱処理を施した。得られた焼結体の密度は  $7.55 \text{ g}/\text{cc}$ 、また含有酸素量は  $4800 \text{ ppm}$  であった。この試料の常温磁気特性を測

定したところ以下の様な値を得た。

$$B_r = 12.6 \text{ kG}$$

$$bH_c = 11.6 \text{ kOe}$$

$$iH_c = 21.8 \text{ kOe}$$

$$(BH)_{\max} = 35.6 \text{ MG Oe}$$

更にキュリー点  $T_c$  として  $340^\circ\text{C}$ 、 $23^\circ\text{C}$  から  $120^\circ\text{C}$  の  $B_r$  と  $iH_c$  の温度係数  $\alpha$ 、 $\beta$  として各々  $-0.10$ 、 $-0.52\%/^\circ\text{C}$  の値を得た。またパーミアンス係数  $P_c = 1.0$ 、 $2.0$  形状をした試料の  $100^\circ\text{C}$  での不可逆減磁率は各々  $2.1$ 、 $1.1\%$  であり優れた耐熱性を有している。

【0014】（実施例2）実験条件を変えて、実施例1と同様にして次の実験結果を得た。

組成 : Nd25.5-Dy6.4-B1.04-Nb0.55-Ga0.22-Co2.00-Al0.36-Fe bal. (wt%)

焼結 :  $1100^\circ\text{C} \times 2 \text{ hr}$

第1次熱処理 :  $900^\circ\text{C} \times 2 \text{ hr}$

第2次熱処理 :  $530^\circ\text{C} \times 2 \text{ hr}$

常温磁気特性 :  $B_r = 11.4 \text{ kG}$

$$bH_c = 11.0 \text{ kOe}$$

$$iH_c = 27.8 \text{ kOe}$$

$$(BH)_{\max} = 31.3 \text{ MG Oe}$$

キュリー点 :  $T_c = 340^\circ\text{C}$

不可逆減磁率 [at  $100^\circ\text{C}$ ] :  $P_c = 1.0 \rightarrow 1.8\%$

$P_c = 2.0 \rightarrow 0.8\%$

$B_r$  温度係数 ( $\alpha$ )、 $iH_c$  温度係数 ( $\beta$ ) [ $23^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ ] :  $\alpha = -0.09\%/^\circ\text{C}$

$\beta = -0.51\%/^\circ\text{C}$

焼結体含有酸素量 :  $5800 \text{ ppm}$

実施例1同様、常温磁気特性と共に高温特性に優れており、耐熱性に優れた磁石を得ることができる。

【0015】（実施例3）ジジメタル (Nd70wt%-Pr30wt%) を使用し、実施例1、2と同様にして次の実験結果を得た。

組成 : Nd18.9-Pr5.1-Dy7.3-B1.10-Nb0.71-Ga0.37-Co4.72-Al0.33-Fe bal. (wt%)

焼結 :  $1080^\circ\text{C} \times 2 \text{ hr}$

第1次熱処理 :  $900^\circ\text{C} \times 2 \text{ hr}$

第2次熱処理 :  $520^\circ\text{C} \times 2 \text{ hr}$

常温磁気特性 :  $B_r = 11.5 \text{ kG}$

$$bH_c = 10.9 \text{ kOe}$$

$$iH_c = 30.0 \text{ kOe}$$

$$(BH)_{\max} = 31.2 \text{ MG Oe}$$

キュリー点 :  $T_c = 375^\circ\text{C}$

不可逆減磁率 [at  $100^\circ\text{C}$ ] :  $P_c = 1.0 \rightarrow 1.4\%$

$P_c = 2.0 \rightarrow 0.5\%$

$B_r$  温度係数 ( $\alpha$ )、 $iH_c$  温度係数 ( $\beta$ ) [ $23^\circ\text{C}$

~120℃]:  $\alpha = -0.09\%/^{\circ}\text{C}$

$\beta = -0.48\%/^{\circ}\text{C}$

焼結体含有酸素量 : 5400ppm

ジウム金属を用いた場合でも、実施例1、2と同様常温磁気特性、高温特性、耐熱性に優れた磁石を得ることができる。

【0016】(実施例4) 金属Nd、金属Dy、Fe、Co、ferro-B、ferro-Nb、金属Gaを所定の重量秤量し、これを真空溶解して重量各10kgのインゴットを作製した。このインゴットの成分分析を行なうと重量比で以下のような組成であった。

Nd<sub>a</sub>-Dy<sub>b</sub>-B1.05-Nb0.58-Ga0.20

-Co0.20-Al0.33-Fe bal.

(a+b=TRE, b=3.7) (wt%)

各々のインゴットをハンマーで解砕した後、さらに粗粉砕機を用い不活性ガス雰囲気中での粗粉砕を行い500μm以下の粒度の粗粉を得た。この粗粉を同じくジェットミルを用い不活性ガス雰囲気中で微粉砕をして微粉を得た。この微粉は平均粒径3.7μm(F. S. S.)であり、含有酸素量は1500~5000ppmであった。次に、この微粉を配向磁場強度15kOe、成形圧力1.5ton/cm<sup>2</sup>の条件下で磁場中プレス成形し、30×20×15の成形体を作製した。この成形体は実質的に真空の条件で1070℃×2hrの焼結を行い、得られた焼結体に900℃×2hrの第1次熱処理、次いで540℃×2hrの第2次熱処理を施した。得られた焼結体の密度は7.55~7.58g/cc、また含有酸素量は1000~4000ppmであった。この試料について、TRE含有量に対して最大エネルギー積(BH)<sub>max</sub>及び腐食減量がどのように変化するかを測定し、図1に示すような結果を得た。腐食減量は磁石を温度120℃、湿度90%、気圧1.0atmの環境中に100時間暴露したときに得られたものである。図1に示されるようにTRE量を少なくすることによって(BH)<sub>max</sub>を向上することができるが、28wt%未満とするとインゴット中にα-Feが発生し易くなり(BH)<sub>max</sub>の増大は期待しにくい。腐食減量もやはりTRE量を少なくすることによって減少させることができる。これは、TREを少なくすることによって腐食しやすいNd-rich相が減少する為である。しかしながら、TRE量を28~32wt%という低い値としても含有酸素量が6000ppmを超えてしまうと保磁力iHcの減少が著しくなるため、酸素量は1000~6000ppmとする。図2に焼結磁石中の酸素含有量と磁気特性の関係を示す。

【0017】(実施例5) 金属Nd、金属Dy、Fe、Co、ferro-B、ferro-Nb、金属Gaを\*

(Nd+Pr) 28.1-Dy3.6-B1.03-Nb0.58-Gab

-Co2.05-Al0.35-Fe bal. (0≤b≤0.6) (wt%)

各々のインゴットをハンマーで解砕した後、さらに粗粉

\*所定の重量秤量し、これを真空溶解して重量各10kgのインゴットを作製した。このインゴットの成分分析を行なうと重量比で以下のような組成であった。

Nd30.5-a-Dya-B1.03-Nb0.59-Gab

-Co2.10-Al0.34-Fe bal.

(2.8≤a≤8.5, 0≤b≤1.2) (wt%)

各々のインゴットをハンマーで解砕した後、さらに粗粉砕機を用い不活性ガス雰囲気中での粗粉砕を行い500μm以下の粒度の粗粉を得た。この粗粉を同じくジェットミルを用い不活性ガス雰囲気中で微粉砕をして微粉を得た。この微粉は平均粒径3.8μm(F. S. S.)であり、含有酸素量は5500~6400ppmであった。次に、この微粉を配向磁場強度15kOe、成形圧力1.5ton/cm<sup>2</sup>の条件下で磁場中プレス成形し、30×20×15の成形体を作製した。この成形体は実質的に真空の条件で1100℃×2hrの焼結を行い、得られた焼結体に900℃×2hrの第1次熱処理、次いで580℃×2hrの第2次熱処理を施した。得られた焼結体の密度は7.55~7.59g/cc、また含有酸素量は5000~5900ppmであった。これら試料について、常温磁気特性を測定し、図3、図4及び図5に示すような結果を得た。図3はDy=5.0wt%として測定した結果であるがGa含有量が0.05wt%未満では効果を発揮しにくい、一方、1.0wt%以上にしても最大エネルギー積(BH)<sub>max</sub>の減少が著しくなるだけで保磁力iHcの向上はさほど期待できないので0.05~1.0wt%が適量である。GaはDyに比較して(BH)<sub>max</sub>を著しく低下することなく保磁力iHcを向上させる効果が大きいので0.01~1.0wt%の含有は本発明において必須となる。図4にはGa含有量を0.20wt%としてDy含有量を変化させた結果を示す。Dy含有はiHcの向上に大きく貢献するが一方で(BH)<sub>max</sub>を著しく低下させるので含有量は3.6~8.0wt%が適量である。図5にはDy含有量をパラメータとしてGa含有量を0~0.6wt%まで変化させた場合の結果を示すが、Dy含有量が8.0wt%を超えると(BH)<sub>max</sub>が著しく低下する。また、Dy含有量が3.0wt%未満であると、20kOeを越える高保磁力が得にくい。

【0018】(実施例6) ジウム金属(Nd70wt%-Pr30wt%)、金属Dy、Fe、Co、ferro-B、ferro-Nb、金属Gaを所定の重量秤量し、これを真空溶解して重量各10kgのインゴットを作製した。このインゴットの成分分析を行なうと重量比で以下のような組成であった。

$\mu\text{m}$ 以下の粒度の粗粉を得た。この粗粉を同じくジェットミルを用い不活性ガス雰囲気中で微粉砕をして微粉を得た。この微粉は平均粒径 $3.7\mu\text{m}$ (F. S. S.)であり、含有酸素量は $5600\text{ppm}$ であった。次に、この微粉を配向磁場強度 $15\text{kOe}$ 、成形圧力 $1.5\text{ton}/\text{cm}^2$ の条件下で磁場中プレス成形し、 $30\times 20\times 15$ の成形体を作製した。この成形体は実質的に真空の条件で $1080^\circ\text{C}\times 2.5\text{hr}$ の焼結を行い、得られた焼結体に $890^\circ\text{C}\times 2\text{hr}$ の第1次熱処理、次いで $530^\circ\text{C}\times 2\text{hr}$ の第2次熱処理を施した。得られた焼結体の密度は $7.55\sim 7.58\text{g}/\text{cc}$ 、また含有酸素量は $2800\text{ppm}$ であった。これら試料について、常温磁気特性を測定し、図6に示すような結\*

(Nd+Pr) 28.0-Dy 4.0-B1.03-Nb x-Ga 0.15

-Co 2.04-Al 10.35-Fe bal. ( $0\leq x\leq 1.0$ ) (wt%)

各々のインゴットをハンマーで解砕した後、さらに粗粉砕機を用い不活性ガス雰囲気中で粗粉砕を行い $500\mu\text{m}$ 以下の粒度の粗粉を得た。この粗粉を同じくジェットミルを用い不活性ガス雰囲気中で微粉砕をして微粉を得た。この微粉は平均粒径 $3.8\mu\text{m}$ (F. S. S.)であり、含有酸素量は $4900\text{ppm}$ であった。次に、この微粉を配向磁場強度 $15\text{kOe}$ 、成形圧力 $1.5\text{ton}/\text{cm}^2$ の条件下で磁場中プレス成形し、 $30\times 20\times 15$ の成形体を作製した。この成形体は実質的に真空の条件で $1080^\circ\text{C}\times 3\text{hr}$ の焼結を行い、得られた焼結体に $900^\circ\text{C}\times 2\text{hr}$ の第1次熱処理、次いで $530^\circ\text{C}\times 2\text{hr}$ の第2次熱処理を施した。得られた焼結体の密度は $7.55\sim 7.58\text{g}/\text{cc}$ 、また含有酸素量は $4400\text{ppm}$ であった。これら試料について、常温磁気特性、および平均粒径を測定し、図7に示すような結果を得た。図7に示されるようにNbを含有させることにより焼結時の結晶粒成長を抑制でき、その結果焼結体平均粒径を小さくできる。また、この効果により保磁力 $iH_c$ の向上を期待できる。 $2.0\text{wt}\%$ 以上の含有によっても平均粒径の減少をさほど期待出来ず、また最大エネルギー積 $(BH)_{\text{max}}$ の低下も大きくなるので $0.4\sim 2.0\text{wt}\%$ の添加が適量である。

【0020】(実施例8) 金属Nd、金属Dy、Fe、Co、ferro-B、ferro-Nb、金属Gaを所定の重量秤量し、これを真空溶解して重量 $10\text{kg}$ のインゴットを作製した。このインゴットの成分分析を行なうと重量比で以下のような組成であった。Nd 27.5-Dy 4.0-B1.04-Nb 0.59-Ga 0.19-Co a-Al b-Fe bal.

①  $a=0$   $b=0$

材 質  
① (Co無添加)  
② (Co添加)  
③ (Co, Al添加)

密着強度 ( $\text{Kg f}/\text{cm}^2$ )

180  
680  
700

\*果を得た。図6に示されるようにGaを含有させることによって保磁力 $iH_c$ 及び $H_k$ の向上が認められるので $0.05\text{wt}\%$ 以上の含有が必須となる。しかしながら、Gaが $0.4\text{wt}\%$ を超えると $H_k$ が低下しヒステリシスループの角形性が低下するので上限は $1.0\text{wt}\%$ ではあるが、好ましくは $0.8\text{wt}\%$ 、より好ましくは $0.6\text{wt}\%$ 、更に好ましくは $0.4\text{wt}\%$ である。

【0019】(実施例7) ジジムメタル(Nd 70wt%-Pr 30wt%)、金属Dy、Fe、Co、ferro-B、ferro-Nb、金属Gaを所定の重量秤量し、これを真空溶解して重量 $10\text{kg}$ のインゴットを作製した。このインゴットの成分分析を行なうと重量比で以下のような組成であった。

②  $a=2.02$   $b=0$

③  $a=2.10$   $b=0.34$  (wt%)

各々のインゴットをハンマーで解砕した後、さらに粗粉砕機を用い不活性ガス雰囲気中で粗粉砕を行い $500\mu\text{m}$ 以下の粒度の粗粉を得た。この粗粉を同じくジェットミルを用い不活性ガス雰囲気中で微粉砕をして微粉を得た。この微粉は平均粒径 $3.8\mu\text{m}$ (F. S. S.)であり、含有酸素量は $6000\sim 6400\text{ppm}$ であった。次に、この微粉を配向磁場強度 $15\text{kOe}$ 、成形圧力 $1.5\text{ton}/\text{cm}^2$ の条件下で磁場中プレス成形し、 $30\times 20\times 15$ の成形体を作製した。この成形体は実質的に真空の条件で $1100^\circ\text{C}\times 2\text{hr}$ の焼結を行い、得られた焼結体に $900^\circ\text{C}\times 2\text{hr}$ の第1次熱処理、次いで $500\sim 600^\circ\text{C}\times 2\text{hr}$ の第2次熱処理を施した。得られた焼結体の密度は $7.56\sim 7.59\text{g}/\text{cc}$ 、また含有酸素量は $5400\sim 5900\text{ppm}$ であった。これら試料について常温磁気特性を測定し、図8に示されるような結果を得た。図8に示されるように、Coを単独で添加したものはCo及びAl無添加のものと比較して第2次熱処理温度依存性が大きくなる。これでは、工業生産上安定した特性の製品をつくるのが困難である。そこで、Co及びAlを複合添加すると図のように第2次熱処理温度依存性を小さくすることができ、この問題を回避することができる。次に前記① (Co無添加)、② (Co添加)、③ (Co, Al添加)の組成を有する磁石にNiメッキを施して、その密着性を評価した。Niメッキは、ワット浴による電解メッキで膜厚 $10\mu\text{m}$ とした。メッキ処理後水洗いして $100^\circ\text{C}$ で5分間乾燥後メッキ密着性試験を行った。結果は下記の通りであり、Co添加材が優れたメッキ密着性を有する。



## 【0021】

【発明の効果】以上、実施例に示したようにNd-Fe-Co-B型焼結磁石にGa、Al、Nbを複合添加し、Dy量を適正範囲で添加することにより、高保磁力かつ高エネルギー積を有し、高耐熱性、高耐食性を有する磁石を安定的に得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】Nd-Fe-Co-B型焼結磁石の全希土類量に対する最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ 、腐食減量の変化を示したグラフ。

【図2】Nd-Fe-Co-B型焼結磁石の含有酸素量に対する最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ 、保磁力 $iH_c$ の変化を示したグラフ。

【図3】Nd-Fe-Co-B型焼結磁石のGa含有量(0~1.2wt%)に対する最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ 、保磁力 $iH_c$ の変化を示したグラフ。

【図4】Nd-Fe-Co-B型焼結磁石のGa含有量

に対する最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ 、保磁力 $iH_c$ 、腐食減量の変化を示したグラフ。

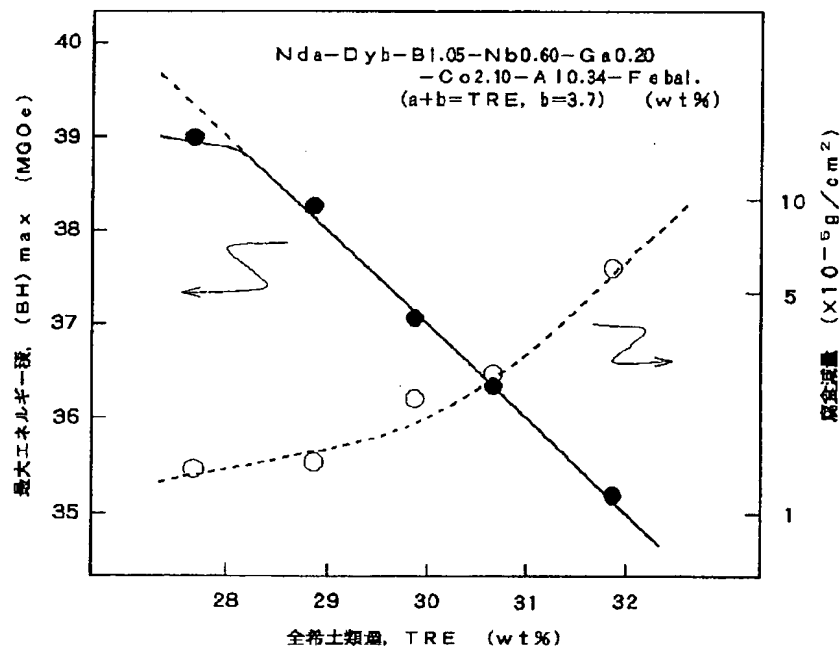
【図5】Nd-Fe-Co-B型焼結磁石のGa含有量(0~0.6wt%)及びDy含有量に対する最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ 、保磁力 $iH_c$ の変化を示したグラフ。

【図6】Nd-Fe-Co-B型焼結磁石のGa含有量(0~0.6wt%)に対する最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ 、保磁力 $iH_c$ 、角型性の変化を示したグラフ。

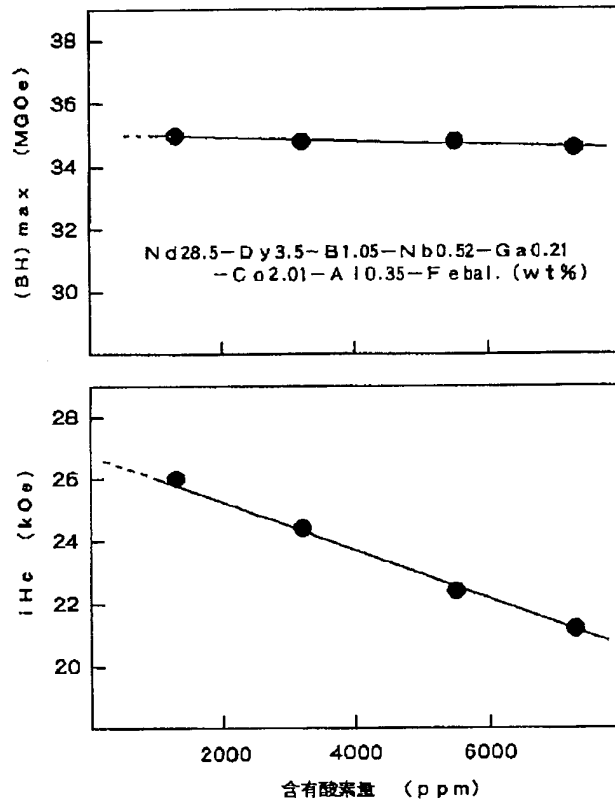
【図7】Nd-Fe-Co-B型焼結磁石のNb含有量に対する焼結体平均結晶粒径、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ の変化を示したグラフ。

【図8】Nd-Fe-Co-B型焼結磁石のCo、Al添加による第2次熱処理温度依存性の変化を示したグラフ。

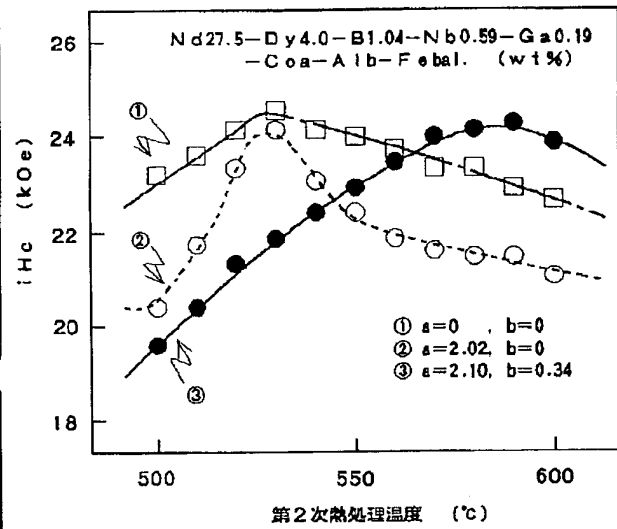
【図1】



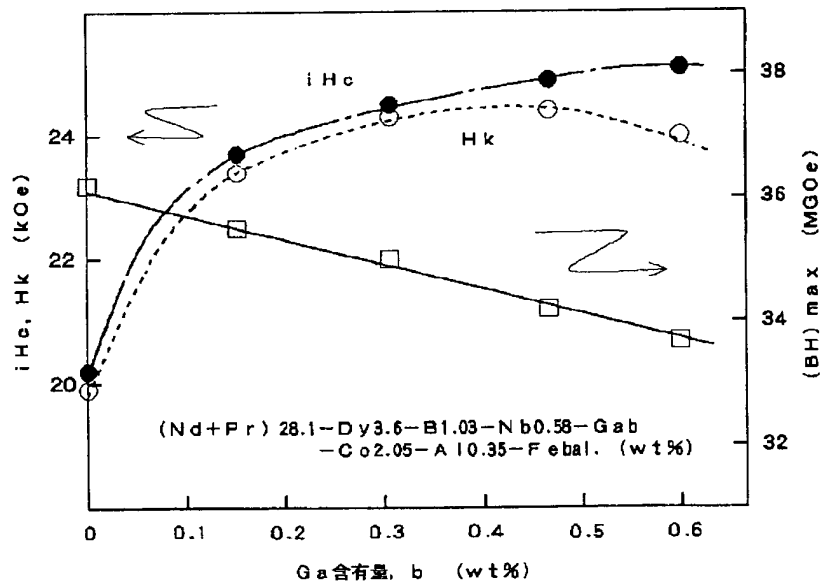
【図2】



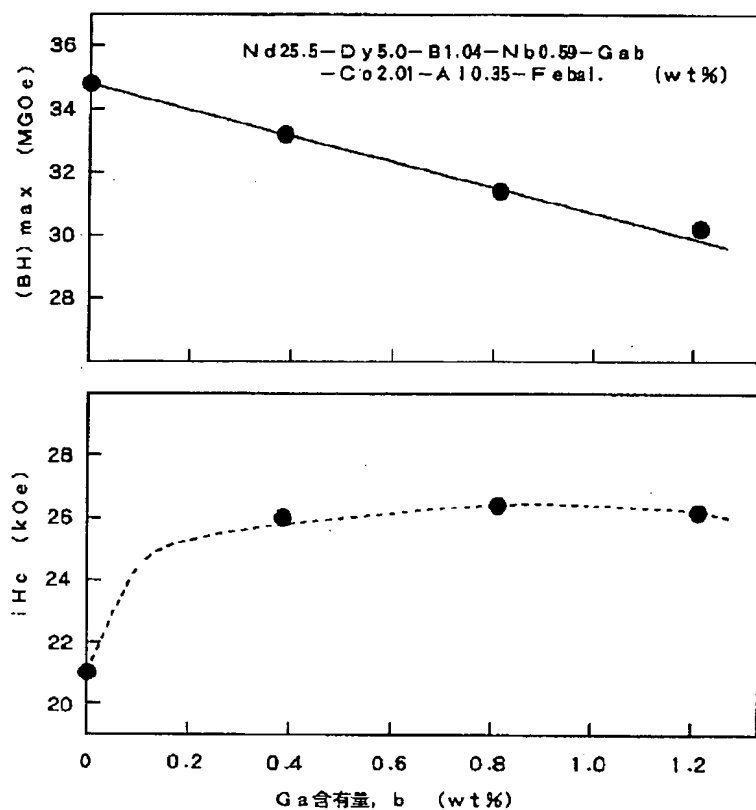
【図8】



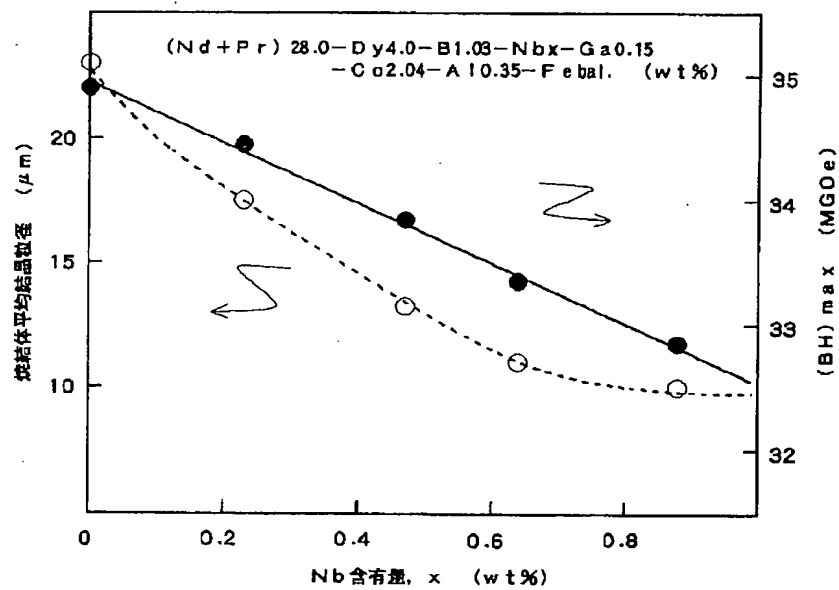
【図6】



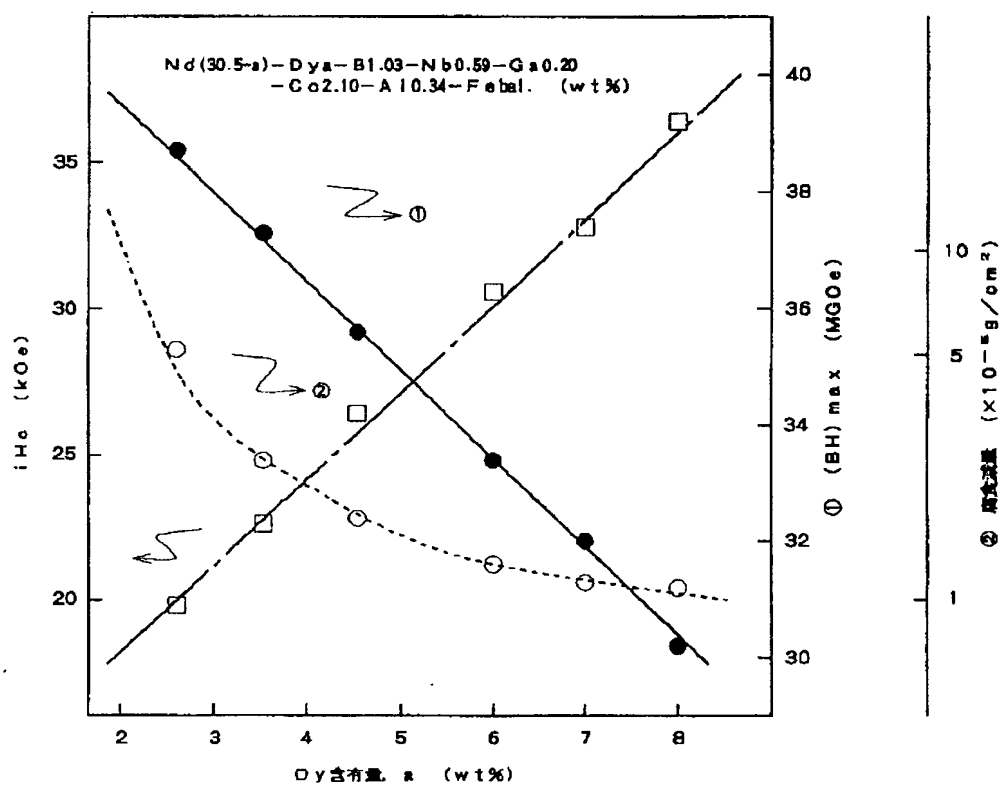
【図3】



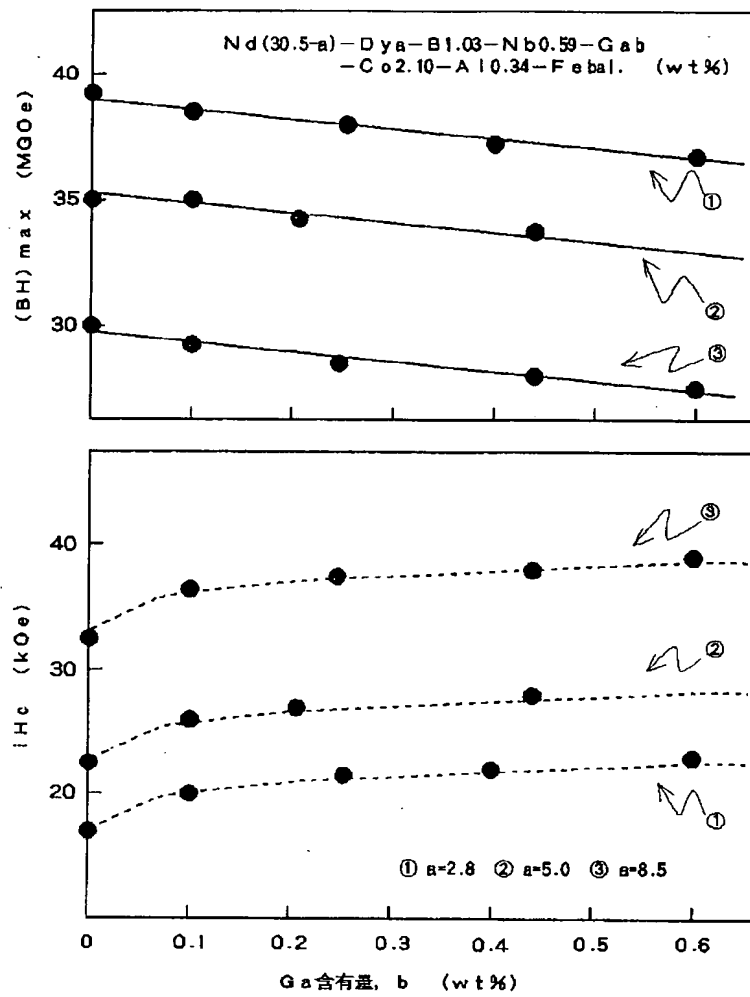
【図7】



【図4】



【図5】



**THIS PAGE BLANK (USP 110)**